

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

平2-503095

⑬ 公表 平成2年(1990)9月27日

⑭ Int. CL
C 25 D 15/02

識別記号

府内整理番号
F 7179-4K
J 7179-4K審査請求 未請求
子備審査請求 未請求

部門(区分) 3 (4)

(全 6 頁)

⑮ 発明の名称 クロムを基材とする複合被膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-502222

⑰ 説明文提出日 平1(1989)10月11日

⑯ ⑯ 出 願 昭63(1988)11月21日

⑱ 國際出願 PCT/SU88/00230

⑲ 优先権主張 ⑯ 1988年2月11日 ⑯ ソ連(SU) ⑯ 4382417/40

⑲ 國際公開号 WO89/07668

⑳ 発明者 シエバリン アレクサンドル ソヴィエト連邦 659302 アルタイスキ クライ ビスク ウリ
イワノヴィツチ ツサ ブリビトコヴァ デー 1 ケーヴイ24㉑ 出願人 シエバリン アレクサンドル ソヴィエト連邦 659302 アルタイスキ クライ ビスク ウリ
イワノヴィツチ ツサ ブリビトコヴァ デー 1 ケーヴイ24

㉒ 代理人 弁理士 中村 稔 外7名

㉓ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B
(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, R O, S E(広域特許), U
S

最終頁に続く

請求の範囲

ダイヤモンド粒子のサスペンションを含有するクロムめっき電解液から電気化学的にめっきされ、該ダイヤモンド粒子が大きさ 0.001~0.01 μm のコロイド状のクラスター粒子の形状で、5~10% / m の量で含有されることを特徴とする、クロムを基材とする複合被膜の製造方法。

概要

発明の分野

本発明は、電着、より具体的には、クロムを基材とする複合被膜の製造方法に関するものである。

クロムを基材とする被膜は、様々な工学分野、例えば、金型、ダイ、シリングースリーブ、内部燃焼エンジンの圧縮リング、及び摩擦、致しい摩擦、キャビテーションを伴って大きな負荷の下で作動する他の装置の有効寿命と信頼性を増加させるために広く用いられている。

複合被膜は、金属マトリックス、この場合は、分散相特に粗粒度の粒子を含有するクロムで形成されるマトリックスで代表される。この被膜は、増殖された物理冶金的特性と耐摩耗性を有する。上記特性が主として分散相及び金属で決定される上記被膜は、分散粒子を互いに結合し又、製品の表面と結合させる目的で、大変広く使用されている。

従来の技術

分散相の含有量が5~10体積%で、この相の粒子の大きさが0.5~0.01 μm に減少すると、複合被膜の物理機械的特性及び耐摩耗性は最高値を得ることが知られている (E. M. スコロフスカヤ "フィジカル・ケミストリー・オブ・コンポジット・マテリアルズ" MGU, 1976年, 第230頁 (E. M. Sokolovskaya "Physical Chemistry of Composite materials" MGU, 1976, P. 230)。粒子の大きさをさらに減少すると、被膜中の粒子の含有量が減り、それ故に、被膜の質が劣化することが認められる。従って、粒子の大きさが0.01 μm 未満の分散相を複合被膜に用いることは推奨できない。

一般に、粒子が分散している複合被膜は、比較している金属基

*Def***METHOD OF OBTAINING COMPOSITE CHROMIUM-BASED COATINGS****Publication number:** WO8907668**Publication date:** 1989-08-24**Inventor:**
SHEBALIN ALEXANDR IVANOVICH (SU);
GUBAREVICH VALERY DONATIEVICH (SU);
PRIVALKO JURY NIKOLAEVICH (SU); BRYLYAKOV
PETR MIKHAILOVICH (SU); BESEDIN VASILY
IVANOVICH (SU); SAKOVICH GENNADY
VIKTOROVICH (SU); CHEREMISIN ALEXANDR
YAKOVLEVIC (SU); KOTOV ALEXANDR
NIKOLAEVICH (SU); KOZLOVSKY STANISLAV
ALEXEEVICH (SU); ALTSHULER NAUM BORISOVICH
(SU)**Applicant:**
SHEBALIN ALEXANDR I (SU); GUBAREVICH VALERY
D (SU); PRIVALKO JURY N (SU); BRYLYAKOV PETR
M (SU); BESEDIN VASILY I (SU); SAKOVICH
GENNADY V (SU); CHEREMISIN ALEXANDR Y (SU);
KOTOV ALEXANDR N (SU); KOZLOVSKY STANISLAV
A (SU); ALTSHULER NAUM B (SU)**Classification:**

- International: C25D15/02; C25D15/00; (IPC1-7): C25D15/00
- European: C25D15/02

Application number: WO1988SU00230 19881121**Priority number(s):** SU19884382417 19880211**Also published as:** *1. German*

- EP0386245 (A)
- EP0386245 (A-)
- EP0386245 (B)
- HU202291 (B)

Cited documents:

- GB1391001
- GB1534448
- US4369098

[Report a data error](#)

Abstract not available for WO8907668

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро

МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)



(61) Международная классификация изобретения 4: C25D 15/00		A1	(21) Номер международной публикации: WO 89/07668 (22) Дата международной публикации: 24 августа 1989 (24.08.89)
(21) Номер международной заявки: PCT/SU88/00230 (22) Дата международной подачи: 21 ноября 1988 (21.11.88) (31) Номер приоритетной заявки: 4382417/40 (32) Дата приоритета: 11 февраля 1988 (11.02.88) (33) Страна приоритета: SU		<p>(71)/(72) Заявители и изобретатели: ШЕВАЛИН Александр Иванович [SU/SU]; Бийск 659302, Алтайский край, ул. Прибылкова, д. 1, кв. 24 (SU) [SHEBALIN, Alexander Ivanovich, Biisk (SU)]. ГУБАРЕВИЧ Валерий Донатевич [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Декабристов, д. 10/1, кв. 69 (SU) [GUBAREVICH, Valery Donatевич, Biisk (SU)]. ПРИВАЛКО Юрий Николаевич [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Радищева, д. 30, кв. 11 (SU) [PRIVALKO, Jury Nikolaevich, Biisk (SU)]. БРЫЛЯКОВ Петр Михайлович [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Декабристов, д. 10/1, кв. 24 (SU) [BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich, Biisk (SU)]. БЕСЕДИН Василий Иванович [SU/SU]; Бийск 659322; Алтайский край, ул. Декабристов, д. 13, кв. 324 (SU) [BESEDIN, Vasily Ivanovich, Biisk (SU)]. САКОВИЧ Геннадий Викторович [SU/SU]; Бийск 659322, Алтайский край, ул. Радищева, д. 2/2, кв. 35 (SU) [SAKOVICH, Gennady Viktorovich, Biisk (SU)].</p> <p>(74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР; Москва 103735, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [THE USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)].</p> <p>(81) Указанные государства: AT (европейский патент), AU, BE (европейский патент), CH (европейский патент), DE (европейский патент), DK, FI, FR (европейский патент), GB (европейский патент), HU, IT (европейский патент), JP, LU (европейский патент), NL (европейский патент), NO, RO, SE (европейский патент), US</p>	
Опубликована <i>С отчетом о международном поиске</i>			
(54) Title: METHOD OF OBTAINING COMPOSITE CHROMIUM-BASED COATINGS			
(54) Название изобретения: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА			
(57) Abstract			
<p>A method of obtaining composite chromium-based coatings consists in the electrochemical deposition from a chromizing electrolyte containing colloidal cluster diamond particles measuring 0.001-0.01 microns at a concentration of 5-40 g/l.</p>			

EP 0 386 245 B1



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 386 245 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.03.94** (51) Int. Cl.⁵: **C25D 15/00**

(21) Anmeldenummer: **89902349.3**

(22) Anmeldetag: **21.11.88**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU88/00230

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 89/07668 (24.08.89 89/20)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOMPOSITEN AUF CHROM BASIERTEN VERBUNDBesCHICHTUNGEN.

(30) Priorität: **11.02.88 SU 4382417**

Patentinhaber: **GUBAREVICH, Valery Donati-**
vich
ul. Dekabristov 10/1-69
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.90 Patentblatt 90/37

Patentinhaber: **PRIVALKO, Jury Nikolaevich**
ul. Radischeva 30-11
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.03.94 Patentblatt 94/11

Patentinhaber: **BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich**
ul. Dekabristov 10-1-24
Altalsky krai Biisk 659322(SU)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Patentinhaber: **BESEDIN, Vasily Ivanovich**
ul. Dekabristov, 13-324
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)

(56) Entgegenhaltungen:
GB-B- 1 391 001
GB-B- 1 534 448
US-A- 4 369 098

Patentinhaber: **SAKOVICH, Gennady Viktoro-**
vich
ul. Radischeva, 2/2-35
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)

R.S. Saifullin "Neorganicheskie kompozit-
sionnye materialy" 1983, Khimia (Moscow)
see pages 19, 20, 176, 214

(73) Patentinhaber: **SHEBALIN, Alexandre Ivanovich**
ul. Pribytkova 1-24
Altalsky krai Biisk, 659302(SU)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Patentinhaber: CHEREMISIN, Alexandre Yakovlevich
ul. Udarnaya, 29-114
Altalsky krai Biisk 659305(SU)

Patentinhaber: KOTOV, Alexandre Nikolaevich
ul. Stakhanovskaya, 9-23
Altalsky krai Biisk, 659300(SU)

Patentinhaber: KOZLOVSKY, Stanislav Alexeevich
Shipilovsky proezd, 63-1-33
Moscow, 115561(SU)

Patentinhaber: ALTSCHULER, Naum Borisovich
ul. 1 Krestyanskaya 1-2-55
Moskovskaya obl. Mytischi, 141014(SU)

② Erfinder: SHEBALIN, Alexandre Ivanovich
ul. Pribytkova 1-24
Altalsky krai Biisk, 659302(SU)
Erfinder: GUBAREVICH, Valery Donatievich
ul. Dekabristov 10/1-69
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)
Erfinder: PRIVALKO, Jury Nikolaevich
ul. Radischeva 30-11
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)
Erfinder: BRYLYAKOV, Petr Mikhailovich
ul. Dekabristov 10-1-24
Altalsky krai Biisk 659322(SU)
Erfinder: BESEDIN, Vasily Ivanovich
ul. Dekabristov, 13-324
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)
Erfinder: SAKOVICH, Gennady Viktorovich
ul. Radischeva, 2/2-35
Altalsky krai Biisk, 659322(SU)
Erfinder: CHEREMISIN, Alexandre Yakovlevich
ul. Udarnaya, 29-114
Altalsky krai Biisk 659305(SU)
Erfinder: KOTOV, Alexandre Nikolaevich
ul. Stakhanovskaya, 9-23
Altalsky krai Biisk, 659300(SU)
Erfinder: KOZLOVSKY, Stanislav Alexeevich
Shipilovsky proezd, 63-1-33
Moscow, 115561(SU)
Erfinder: ALTSCHULER, Naum Borisovich
ul. 1 Krestyanskaya 1-2-55
Moskovskaya obl. Mytischi, 141014(SU)

④ Vertreter: von Füner, Alexander, Dr. et al
Patentanwälte v. Füner, Ebbinghaus, Finck,
Postfach 95 01 60
D-81517 München (DE)

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Galvanotechnik und betrifft insbesondere Verfahren zur Erzeugung von Kompositionüberzügen auf der Chrombasis.

5 Die Überzüge auf der Chrombasis finden auf verschiedenen Gebieten der Technik Anwendung, beispielsweise zur Verlängerung der Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Pressformen, Ziehdüsen, Zylinderhülsen und Kompressionsringen der Verbrennungsmotoren und anderen Baugruppen, die unter grossen Beanspruchungen durch die Reibung, den abrasiven Verschleiss und die Kavitation betrieben werden.

10 Die Kompositionüberzüge stellen ein Trägermetall, gegebenenfalls Chrom, dar, das eine Dispersionsphase aus überharten Teilchen enthält. Derartige Überzüge weisen erhöhte physikalisch-mechanische Eigenschaften und eine hohe Verschleissfestigkeit auf. Eine besonders grosse Verbreitung haben Überzüge gefunden, in denen diese Kenndaten hauptsächlich durch die Dispersionsphase bestimmt werden und das Metall nur zur Bindung der Dispersionsteilchen untereinander und mit der Werkstückoberfläche dient.

15 Bekanntlich (E.M.Sokolovskaya, "Physikalische Chemie der Kompositionswerkstoffe", Herausg. v.MGU, 1976, S.230) erreichen die physikalisch-mechanischen Kenndaten und die Verschleissfestigkeit der Kompositionüberzüge ihre maximale Werte bei einem Gehalt an der Dispersionsphase von 5 bis 10 Vol.% und bei einer Verringerung der Teilchengröße in dieser Phase auf 0,5 bis 0,01 um. Es gilt, dass durch eine weitere Verringerung der Größe der Teilchen ihr Gehalt im Überzug reduziert und als Folge die Überzugsgüte verschlechtert wird. Deswegen gibt es keine Empfehlungen hinsichtlich des Einsatzes der Dispersionsphase mit einer Teilchengröße unter 0,01 um in Kompositionüberzügen.

20 In der Regel werden die Kompositionüberzüge mit den darin dispergierten Teilchen durch die Abscheidung aus Elektrolyten erzeugt, die das Salz des abzuscheidenden Metalls und eine Dispersionsphase enthalten. Durch die Zusammensetzung des Elektrolyts und die Eigenschaften der Dispersionsphase, darunter durch die Größe, Natur, Beständigkeit der Teilchen gegenüber Sedimentation und Koagulation, wird die Güte des zu erzeugenden Überzugs bestimmt.

25 Eine unabdingbare Anforderung, die an die Dispersionsteilchen gestellt wird, ist ebenfalls deren chemische Beständigkeit in den verwendeten Elektrolyten. Für hochaggressive (hochsauere) Verchromungselektrolyte sind Diamantteilchen besonders geeignet.

30 Es gibt mehrere Verfahren zur Erzeugung von Kompositionüberzügen auf der Chrombasis. Es ist beispielsweise ein Verfahren zur Erzeugung eines derartigen Überzugs bekannt, welches darin besteht, dass in den Elektrolyt, der das gelöste Chromsalz enthält, das disperse Siliziumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 0,1 um (Seifullin R.S. "Kombinierte elektrochemische Überzüge und Werkstoffe", 1971, Chimija (Moskau), S. 101) eingeführt wird. Danach werden in den auf die Betriebstemperatur erwärme Elektrolyt die Anoden und das Werkstück eingebracht, und ein Strom mit erforderlicher Dichte wird 35 angelegt. Als Katode dient das zu behandelnde Werkstück. Im Ergebnis wird ein Chromüberzug erzeugt, der Siliziumdioxidteilchen in seiner Zusammensetzung enthält. Der Überzug besitzt eine erhöhte Verschleissfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit mit der Werkstückoberfläche. Jedoch heigt der Überzug zu einer schnellen Zerstörung bei Temperaturschwankungen, beispielsweise beim Pressen bzw. beim Ziehen des Metalls.

40 Es ist ein Verfahren zur Abscheidung von Diamantpulver mit Metallen, beispielsweise mit Nickel (E.L.Prudnikow. "Werkzeug mit Diamantgalvaniküberzug", 1985, Maschinostroenie (Moskau), S.91) bekannt. Diese Überzüge werden nur zum Schleifen eingesetzt und können zum Korrosions- und Verschleisschutz ohne spezielle Bearbeitung nicht eingesetzt werden, durch die die scharfen Kanten der Diamantteilchen abgestumpft werden, um ebene Flächen auf der Arbeitsoberfläche zu bilden, was arbeitsaufwendig ist 45 und den Einsatz von Diamantwerkzeug, d.h. zusätzliche technologische Operationen erfordert.

Es ist ein weiteres Verfahren (GB, B, 1391001) zur Erzeugung von Kompositionüberzügen auf der Basis von Metallen und insbesondere von Chrom bekannt. Gemäss diesem Verfahren werden Überzüge aus einem Elektrolyt mit folgender Zusammensetzung:

50

<chem>CrO3</chem>	250 g/l
<chem>H2SO4</chem>	1,25 bis 2,5 g/l

55 bei einer Katodenstromdichte von 6,4 bis 10,7 A/dm² abgeschieden. Als Dispersionsphase werden natürliche bzw. künstliche Diamante mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 30,0 um in einer Menge von 10 bis 30 g/l Elektrolyten verwendet. Die bei diesem Verfahren verwendeten dispersen Diamantteilchen besitzen scharfe Kanten und haben deswegen abrasive Wirkung. Um einen Überzug mit Antifrictionseigenschaften nach diesem Verfahren zu erzeugen, sollen die Diamantteilchen im Überzug mit den scharfen Kanten nach

EP 0 386 245 B1

ihnen und mit den ebenen Flächen nach aussen hin orientiert werden, wodurch die Technologie des Prozesses komplizierter wird. Um die Sedimentationsbeständigkeit der Diamantsuspension im Elektrolyt zu gewährleisten, werden die Diamantteilchen sukzessiv in Salzsäure, Natronlauge, im Schwefelsäure-Kumarin-Gemisch, in einem anionischen Tensid behandelt, dann getrocknet und in eine konzentrierte Metallsalz-
5 bzw. Säurelösung für die Langzeitlagerung bzw. gleich in den Elektrolyt für den unmittelbaren Einsatz eingeführt, wodurch die Technologie des Prozesses ebenfalls komplizierter wird. Außerdem ist die Katodenstromdichte bei diesem Verfahren gering, wodurch die Prozessleistung herabgesetzt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein derartiges Verfahren zur Erzeugung eines Kompositionsüberzugs auf Chrombasis zu schaffen, durch welches Überzüge mit einer erhöhten Härte,
10 Verschleissfestigkeit, mit hohen Antifrictionseigenschaften bei einem niedrigen Diamantenverbrauch nach einer einfachen Technologie erzeugt werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass ein derartiges Verfahren zur Erzeugung von Kompositionssüberzügen auf Chrombasis durch die elektrochemische Abscheidung aus einem Verchromungselektrolyt, der eine Diamantteilchentrübe enthält, vorgeschlagen wird, bei dem erfindungsgemäß als Diamantteilchen 15 kolloidale Clusterteilchen mit einer Grösse von 0,001 bis unter 0,01 μm in einer Menge von 5 bis 40 g/l verwendet werden.

Als Verchromungselektrolyt werden Hartverchromungselektrolyt bzw. selbsteinstellbare Elektrolyte (Pufferelektrolyte) eingesetzt.

Die in diesem Verfahren verwendeten Clusterdiamantteilchen haben eine kugel- bzw. eine ovalnahe Form und besitzen keine scharfen Kanten (keine abrasive Wirkung). Derartige Diamanten bilden sedimentations- und koagulationsbeständige Systeme in Elektrolyten, sowohl bei der Arbeitskonzentrationen der Komponenten als auch bei einer erhöhten Konzentration derselben (Elektrolytkonzentrate).

Wie obenerwähnt, hat man angenommen, dass bei einer Verringerung der Teilchengrösse in der Dispersionsphase unter 0,01 μm die Eigenschaften der Überzüge verschlechtert werden.

Bei der Verwendung der Clusterdiamanten mit einer Teilchengrösse unter 0,01 μm nimmt jedoch die Härte, die Haftfestigkeit mit dem Werkstück, die Verschleissfestigkeit des erzeugten Überzugs wesentlich zu. Das ist damit verbunden, dass die Clusterdiamanten der ausgewählten Grösse eine geringe Trägheit haben, wodurch der Stofftransport der Dispersionsphase aus dem Elektrolyt auf die zu bedeckende Oberfläche unter besonders günstigen Bedingungen vor sich geht, was die Abscheidung der Überzüge bei hohen Stromdichten ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass bei der elektrolytischen Chromabscheidung (sowie bei der chemischen und der elektrochemischen Abscheidung anderer Metalle, wie beispielsweise Kupfer, Nickel, Silber) die Clusterdiamanten aufgrund ihrer hohen physikalischchemischen Aktivität als Kristallisationszentren (Keime) wirken, aus denen die Metallerstarrung beginnt. Infolge einer grossen Anzahl der am Prozess beteiligten Teilchen hat die Kristallisation einen mehrkeimigen massenhaften Charakter. Der entstehende Überzug hat kleine strukturelle Fragmente ohne Fernordnung in der kristallinen Struktur. Der Grösse nach sind die Chromkristallite nahe an den Diamantteilchen, was durch die röntgenografische Phasenanalyse und Elektronenmikroskopie nachgewiesen wurde. Durch die Verbindung eines praktisch trägeitslosen Stofftransports der Teilchen der Dispersionsphase und der massenhaften Chromkristallisation kommt außerdem eine gleichmässige Abscheidung des Überzugs auf den äquivalenten Oberflächen zustande.

Durch eine geringe Chromkristallitgrösse (hoher Zerkleinerungsgrad der Struktur) wird die Mikrohärte der Überzüge wesentlich (um ein 1,5 bis 2,5faches) erhöht, die Verschleissfestigkeit der Überzüge um ein 2,5 bis 3,0faches im Vergleich zu den Überzügen verbessert, die Diamanten mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 0,5 μm als Dispersionsphase enthalten.

Ausserdem wurde es experimentell festgestellt, dass durch die Einführung der Clusterdiamanten in die Verchromungselektrolyte die Energieschwelle der Reduktion von Cr^{6+} bis Cr^{3+} heruntergedrückt wird, wodurch das anfängliche "Durcharbeiten" des Elektrolyts während 4 bis 6 Stunden mit beliebigen Kathoden zur Bildung von Cr^{3+} -Ionen im Elektrolyt entfällt.

Auf diese Weise führt die Verwendung der Clusterdiamanten zur Erzeugung von elektrochemischen Kompositionssüberzügen auf Chrombasis zur Änderung des Bildungsmechanismus des Überzugs und zu einer wesentlichen Verbesserung seiner Eigenschaften, u.zw.:

- die Clusterdiamanten bilden stabile Dispersionen in Verchromungselektrolyten;
- die Clusterdiamanten fördern die Reduktion von Cr^{6+} bis Cr^{3+} , wodurch die Vorbereitung des Prozesses erleichtert und der Energieaufwand für die Prozessführung verringert wird;
- durch eine kleine Masse (geringe Trägheit) der Diamantcluster wird ein wirksamer Stofftransport der Diamantteilchen an die zu bedeckende Oberfläche gewährleistet, wodurch der Betrieb mit hohen Stromdichten ermöglicht wird;

- infolge einer hohen physikalisch-chemischen Aktivität der Clusterdiamanten kommt eine massenhafte Chromkristallisation zustande, wodurch eine superhochdisperse Struktur des Überzugs mit erhöhter Mikrohärte und Verschleissfestigkeit entsteht;
- infolge der kleinen Abmessungen der Diamantcluster und der Chromkristallite wird das Mikroprofil der Oberfläche genau kopiert, wodurch die gesamte Haftfläche und als Folge die Höchstbeanspruchungen vergrössert werden, die zum Abreissen des Überzugs vom Grundmetall führen;
- eine erhöhte Überzugsgüte wird bei einem geringen Diamantengehalt von 0,3 bis 1,0 Massenprozent im Überzug erzielt, was den Prozess wirtschaftlich macht;
- Kompositionsoberzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten haben eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit;
- durch eine niedrigere Energieschwelle der Chromreduktion, eine massenhafte Chromkristallisation auf den Clusterdiamanten, einen wirksamen Stofftransport an die zu bedeckende Werkstückoberfläche wird eine gleichmässige Abscheidung des Überzugs auf äquipotentialen Oberflächen sichergestellt.

Der Gehalt an den Clusterdiamanten in Verchromungselektrolyten beträgt 5 bis 40 g/l. Eine Erhöhung des Clusterdiamantengehalts über 40 g/l führt zu einer starken Verdickung und Strukturierung der Elektrolyte, wodurch die Gasausscheidung, die Elektrolytkonvektion und der Stromdurchfluss erschwert werden. Bei einer Verringerung des Clusterdiamantengehalts im Elektrolyt unter 5g/l wird die Überzugsgüte wesentlich verschlechtert. Der Gehalt an den Clusterdiamanten im Elektrolyt wird in Abhängigkeit von der Grösse und der Form der zu behandelnden Werkstücke gewählt. Für die kleinen Werkstücke mit schaffnen Schneidkanten sind Elektrolyte mit einem Clusterdiamantengehalt von 15 bis 40 g/l besonders gut geeignet. Zu diesen Werkstücken zählen beispielsweise dünne Klingenwerkzeuge, Zahnbohrer, mikrochirurgische Instrumente. Durch eine hohe Konzentration der Clusterdiamanten im Elektrolyt wird die elektrische Feldstärke an den scharfen Kanten der Werkstücke verringert und die Wahrscheinlichkeit der Dendritenbildung reduziert. Die Elektrolyte mit einer Konzentration der Clusterdiamanten von 5 bis 15 g/l gestatten es, Oberflächen grosser Werkstücke wie Stempel, Matrizen, Hydraulikzylinderstangen, Zylinder der Verbrennungsmotore, Führungen, Getriebe- und Wechselgetriebezahnräder, andere Teile von Maschinen und Mechanismen zu verfestigen. In diesem Fall ist die Elektrolytviskosität noch nicht zu hoch, und der Prozess läuft bei der natürlichen Wärmekonvektion im Elektrolyt wirksam ab.

Die Temperatur des Elektrolyts wird bei der Abscheidung der Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten in Abhängigkeit von der Zweckbestimmung des Werkstücks eingestellt. So bedürfen beispielsweise reibungsbeanspruchte Baugruppen, Lager, Führungen, Hydraulikzylinder, Zahnräder, der Überzüge mit einer niedrigen Reibzahl, einer hohen Verschleissfestigkeit bei reduzierter Härte; die Elektrolyttemperatur wird in einem Bereich von 35 bis 50°C eingestellt. Für Schneidwerkzeug, Stempel und Matrizen, Kompressionsringe und Nockenwellen der Verbrennungsmotore, d.h. in den Fällen, wo der Überzug grossen Druck- und Scherbeanspruchungen ausgesetzt wird, wird die Elektrolyttemperatur von 50 bis 70°C eingestellt.

Die Katodenstromdichte in Elektrolyten für die Abscheidung der Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten wird in einem breiten Bereich in Abhängigkeit von der gewünschten Struktur des Überzugs (beispielsweise lamellare oder stengelinge), von den geforderten optischen Eigenschaften des Überzugs (opal oder glänzend) sowie von den hydrodynamischen Verhältnissen des Prozesses eingestellt.

Bei einer freien Konvektion im Elektrolyt wird beispielsweise die Stromdichte von 40 bis 60A/dm² und bei einer Zwangszuführung des Elektrolyts in die Zone des Überzugsauftragens und bei der mechanischen Aktivierung des abzuscheidenden Überzugs von 200 bis 600 A/dm² eingestellt.

Der Eigenschaftenkomplex der nach dem erfindungsgemässen Verfahren erzeugten Überzüge und die Einfachheit des Prozesses machen das Verfahren konkurrenzfähig gegenüber den bekannten Verfahren zum Auftragen von Überzügen, wie Abscheidung aus der Gasphase und dem Plasma, Ionen- und Detonationsspritzen, Aufschmelzen, Diffusionsverfestigung der Oberfläche mit Stickstoff, Bor, Kohlenstoff u.a.

Die Überzüge auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten werden zur Verfestigung der Arbeitsflächen von Werkstücken breiten Sortiments eingesetzt. Das sind Schneidwerkzeuge wie Gewindebohrer, Senker, Fräser, Metallsägeblätter, Feilen, Nadelfeilen, Zahnbohrer; Presswerkzeuge zum Kaltpressen von Metallpulver, Matrizen und Stempel zum Kaltziehen von Metallen, Teile von Maschinen und Mechanismen wie Zylinder, Kolbenringe, Verbrennungsmotorsteuerwellen, Hydraulikzylinder; medizinisches Instrument, Rasierklingen, Messer, Ziehdüsen usw.

In der Tabelle 1 sind Angaben über die Verlängerung der Betriebsdauer der Werkstücke mit Überzügen auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten im Vergleich zu den bekannten Verfahren der Arbeitsflächenverfestigung angeführt.

Tabelle 1

	Werkstück	Das bekannte Verfestigungsverfahren	Verlängerung der Betriebsdauer des erfindungsgemäss erzeugten Überzugs im Vergleich zu den bekannten Verfahren
	1	2	3
5			
10	Pressenausrüstung zum Kaltpressen von Metallpulver Matrizen und Stempel zum Kalttiefziehen von Metallen	Karbonitrierung Verchromen	um ein 15 bis 90faches um ein 2,5 bis 4,0faches
15	Metallsägeblätter Gewindebohrer Gewindebohrer Bohrer (für GFK) Senker (für GFK)	Härteln Härteln Titannitrid Härteln Härteln	um ein 4,0 bis 8,0faches um ein 4,0 bis 5,0faches um ein 1,3 bis 1,5faches um ein 10 bis 30faches um das 50fache
20	Fräser für Schädeloperationen Zahnbohrer Verbrennungsmotorsteuerwellen Zylinder für Verbrennungsmotore der Sportmotorräder	Härteln Verchromen Verchromen Verchromen	um das 11fache um ein 5 bis 12faches um ein 2 bis 2,5faches um ein 2 bis 3faches
25	Matrizen und Stempel aus Kohlenstoffstahl zum Ziehen von hochfesten Stählen Feilen, Nadelfeilen	Hartmetall Härteln	um ein 0,9 bis 1,0faches um ein 2,5 bis 4,0faches

Das Verfahren zur Erzeugung von Kompositionüberzügen auf der Basis von Chrom und Clusterdiamanten ist technologisch einfach und wird folgenderweise durchgeführt.

30 In einen auf die bekannte Weise hergestellten Elektrolyt wird ein 4 bis 6%iges wässriges Clusterdiamantkolloid eingeführt. Der Clusterdiamantgehalt im Elektrolyt beträgt 5,0 bis 40,0 g/l. Das zu behandelnde Werkstück, das als Katode dient, wird ins Elektrolytbad eingetaucht, das auf die vorgegebene Temperatur vorgewärmt wird. Die Anoden werden aus Blei oder aus einer Blei-Antimon-Legierung hergestellt. Die Wanne wird aus einem elektrolytbeständigen Material beispielsweise aus Titan, Glas, Keramik oder Kunststoff gefertigt. Vor der Inbetriebnahme wird der Elektrolyt mechanisch oder durch Gasblasen beispielsweise mit Druckluft umgerührt. Im weiteren wird das Zwangsumröhren nicht durchgeführt. Die Suspensionsstabilität der Clusterdiamanten im Elektrolyt ist durch deren Eigenschaften sowie durch die Gasausscheidung an der Anode und der Katode und die Wärmekonvektion des Elektrolyts bedingt.

35 Die Dicke der aufzutragenden Überzüge wird in Abhängigkeit von der Zweckbestimmung des Werkstücks eingestellt. Sie kann beispielsweise 0,02 bis 0,06 µm für Radierklingen, 0,5 bis 5,0 µm für Schneidwerkzeug, 10,0 bis 50,0 µm für Pressenausrüstung, 80,0 bis 200,0 µm für Verbrennungsmotorzyliner und über 200,0 µm für regenerierbare Teile von Maschinen und Mechanismen betragen.

40 Vorzugsweise wird der Elektrolyt aus einem Konzentrat hergestellt, das zum Erreichen der Arbeitskonzentration des Elektrolyts mit Wasser verdünnt wird. Das Konzentrat gestattet es, den Transport und die Lagerung der Elektrolyte mit Clusterdiamanten zu vereinfachen.

45 Während des Betriebs des Bades mit den Clusterdiamanten wird die Analyse und die erforderliche Korrektur seiner Zusammensetzung durchgeführt. Zum Auftragen der Überzüge auf Werkstücke komplizierter Form werden Anoden und Schirmbleche eingesetzt, die auf die bekannte Weise gefertigt werden. Die Vorbereitung der Werkstücke zum Auftragen der Überzüge, u.zw. die mechanische Bearbeitung, Entfetten, Beizen, Entfernen der Oxidfilme, wird ebenfalls auf die bekannte Weise durchgeführt.

50 Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden konkrete Durchführungsbeispiele angeführt. Die nachstehend angegebenen Zusammensetzungen der Elektrolyte schliessen die Möglichkeit nicht aus, dass in diese verschiedene Zusätze beispielsweise zur Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyts oder der Verdampfung eingeführt werden. Es ist zu berücksichtigen, dass derartige Zusätze mit den Clusterdiamanten zusammenwirken und zur Bildung von Fraktalclustern, zur Koagulation und Sedimentation der Diamanten führen können, wodurch die Wirksamkeit des Prozesses und die Überzugsgüte beeinträchtigt werden.

EP 0 386 245 B1

Beispiel 1.

In destilliertem Wasser werden 250,0 g/l Chromanhydrid, 2,5 g/l Schwefelsäure aufeinanderfolgend gelöst und das 6%ige wässrige Clusterdiamantenkolloid mit einer Diamantteilchengröße von 0,001 bis 0,01 5 μm wird eingeführt. Die Menge des Clusterdiamanten im Elektrolyt beträgt 5 g/l. Der hergestellte Elektrolyt wird in eine dampf-, heisswasser- oder elektrisch-beheizte Wanne gegossen. Der Elektrolyt wird auf eine Temperatur von 35°C erwärmt. In die Wanne werden Anoden eingehängt, das zu behandelnde Werkstück dient als Katode. Bei der Behandlung der Werkstücke komplizierter Form werden spezielle Anoden und Schirmbleche eingesetzt.

10 Das Werkstück wird sorgfältig gereinigt, in bekannten chemischen und/oder elektrochemischen Bädern entfettet, gespült und an die elektrische Schiene der Katode angeschlossen.

Es werden genormte Gleichstromquellen mit Spannungs- und Stromregelung sowie mit Stromumpolung eingesetzt.

15 Die Werkstücke werden in den Elektrolyt eingebracht, auf die Elektrolyttemperatur erwärmt, der Strom mit negativer Polung und einer Stärke von 30 A/dm² wird für 30 s eingeschaltet, dann wird der Strom mit positiver Polung und einer Stärke von 60 A/dm² während 15 s angelegt und der Strom mit positiver Polung und mit einer Stärke von 30 A/dm² eingeschaltet. Die Abscheidungsgeschwindigkeit des Überzugs beträgt 1,0 bis 1,0 $\mu\text{m}/\text{min}$.

20 Die Mikrohärte des Überzugs, gemessen nach der Methode der Eindrückung einer Naturdiamantpyramide mit einem Spitzewinkel von 108,9 Grad, betrug 650 kp/mm².

Beispiele 2 bis 5.

25 Die Überzüge werden gemäss Beispiel 1 erzeugt. Die Menge der Clusterdiamanten im Elektrolyt beträgt 10, 20, 30, 40 g/l respektiv. Dabei beträgt die mittlere Mikrohärte der erzeugten Überzüge 840, 1130, 1206, 1030 kp/mm² respektiv.

Beispiele 6 bis 8

30 Die Überzüge werden gemäss Beispiel 1 erzeugt. Die Clusterdiamanten werden in einer Menge von 15 g/l genommen. Der Elektrolyt hat eine Temperatur von 45, 55, 70°C respektiv. Dabei beträgt die mittlere Mikrohärte der erzeugten Überzüge 1020, 1410, 1280 kp/mm² respektiv.

Beispiel 9

35 Im destillierten Wasser werden 250 g/l Chromanhydrid, 0,5 g/l Schwefelsäure gelöst, 6 g/l Bariumsulfat, 20 g/l Kaliumfluorosilikat und das 4%ige wässrige Clusterdiamantenkolloid werden eingeführt. Die Clusterdiamantmenge beträgt 15 g/l.

Der hergestellte Elektrolyt wird auf eine Temperatur von 55± 2°C erwärmt und während 15 min auf die 40 bekannte Weise umgeröhrt, um einen Teil der schwerlösbareren Komponenten, u.zw. Kaliumfluorosilikat und Bariumsulfat, in die Lösung überzuführen. Sämtliche nachfolgende Operationen werden gemäss Beispiel 1 durchgeführt. Die Katodenstromdichte beträgt 60 A/dm², der Strom mit negativer Polung - 90 A/dm². Die Abscheidungsgeschwindigkeit des Überzugs beträgt 1,1 bis 1,3 $\mu\text{m}/\text{min}$. Die Überzugseigenschaften sind in der Tabelle 2 angeführt.

45 Vergleichsbeispiele 10 bis 11 und Beispiele 12 bis 14

Die Überzüge werden gemäss Beispiel 9 erzeugt.

Der Gehalt an den Clusterdiamanten im Elektrolyt betrug 2, 4, 10, 20 40 g/l respektiv. Die Überzugseigenschaften sind in der Tabelle 2 angeführt.

Die Verschleissfestigkeit der Überzüge wurde auf einer Reibmaschine nach der Backe-Rolle-Methode unter Tropfenzuführung von niedrigviskosem Öl geprüft.

Die Reibfläche beträgt 1 cm², die Reibflächenbelastung - 100 kp.

Die Prüfdauer beträgt 100 Stunden, die Gleitgeschwindigkeit in der Kontaktstelle - 0,8 m/s. Die Backe 55 und die Rolle sind aus Stahl mit einem Chromgehalt von 4% Massenprozent gefertigt. Die Überzüge werden auf die Backe aufgetragen. Die Rolle wirkt als Gegenkörper.

Durch die Verwendung der Clusterdiamanten gemäss den obenangeführten Beispielen wird der abrasive Verschleiss des Gegenkörpers herabgesetzt, die Reibzahl und die Temperatur in der Reibungszone

EP 0 386 245 B1

nehmen ab.

Beispiel 15

- 5 In destilliertem Wasser werden gemäss Beispiel 9 225 g/l Chromanhydrid gelöst, 6 g/l Stromtiumsulfat, 20 g/l Kaliumfluorosilikat und Clusterdiamanten werden eingeführt. Die Prozessdaten werden ebenfalls
gemäss Beispiel 9 eingestellt. Der genannte Elektrolyt hat eine geringere Ätzwirkung im Vergleich zu den
Elektrolyten gemäss den Beispielen 1 und 9. Er wird vorzugsweise für Werkstücke aus Aluminium und
seinen Legierungen sowie für Werkstücke kleiner Abmessungen, für Werkstücke mit scharfen Kanten, wie
10 Klingen, Nadeln, Kleinbohrer, Zahnbohrer verwendet. Die Mikrohärte und Verschleissfestigkeit der Überzüge
sind äquivalent mit denen gemäss Beispiel 9.

Tabelle 2

Vergleichswerte der Überzüge						
Überzug	Diamantengehalt im Elektrolyt, g/l	Verschleissfestigkeit		Reibzahl	Mikrohärte, kp/mm ²	Temperatur in der Reibungszon- e, °C
		Verschl. des Überzugs, μm	Verschl. des Gegenkörp- ers, μm			
Chrom ohne Dispersionsphase	-	20,2	27,0	0,15	610	185
Chrom mit Diamanten 0,01 bis 0,50 μm (GB-PS 1 391 001)	15	5,6	47,0	0,24	790	170
Chrom mit den Clusterdiamanten	2 (Vergleichsbeispiel 10) 4 (Vergleichsbeispiel 11) 10 (Beispiel 12) 15 (Beispiel 9) 20 (Beispiel 13) 40 (Beispiel 14)	8,9 4,8 2,9 2,0 5,3 7,7	29,0 26,5 25,4 24,0 30,4 27,2	0,14 0,10 0,09 0,09 0,13 0,14	710 920 1480 2100 1900 1630	165 165 160 155 175 180

Das erfindungsgemäss Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsoberzügen auf Chrombasis kann auf verschiedenen Gebieten der Technik beispielsweise und insbesondere im Maschinenbau zur Erhöhung der Standzeit und Zuverlässigkeit von Schneidwerkzeug, Pressenausrüstung, Ziehmatrizen für Metall, Teilen von Maschinen und Mechanismen Anwendung finden.

Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zur Erzeugung von Kompositionsoberzügen auf Chrombasis durch die elektrochemische Abscheidung aus einem Verchromungselektrolyt, der eine Diamantteilchenlücke enthält, dadurch gekennzeichnet, daß als Diamantteilchen kolloidale Clusterteilchen mit einer Größe von 0,001 bis unter 0,01 μm in einer Menge von 5 bis 40 g/l bezogen auf den Verchromungselektrolyt verwendet werden.

55 **Claims**

1. A method for producing chromium-based composite coatings by means of electrochemical deposition from a chromium-plating electrolyte containing a pulp of diamond particles, characterised in that colloidal cluster particles, of a size from 0.001 to less than 0.01 μm, are used as diamond particles, in a

EP 0 386 245 B1

quantity of 5 to 40 g/l in relation to the chromium-plating electrolyte.

Revendications

- 5 1. Procédé de production de revêtements composites à base de chrome par le dépôt électrochimique à partir d'un électrolyte de chromage, qui contient des particules de diamant, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que particules de diamant, des particules colloïdales en agrégats ayant une grandeur de 0,001 jusqu'à moins de 0,01 µm, en une quantité de 5 à 40 g/l en se rapportant à l'électrolyte de chromage.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55